

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月22日

出願番号
Application Number: 特願2003-361596
[ST. 10/C]: [JP 2003-361596]

出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

REC'D 13 MAY 2004

WIPO

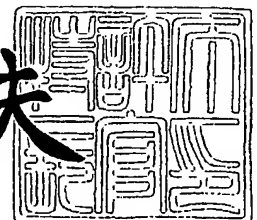
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 B030348
【提出日】 平成15年10月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/10
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明 1 - 9 - 1 2
 【氏名】 眞鍋 貴雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) アクリルゴム、及び、(B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、からなるアクリルゴム組成物であつて、アクリルゴム組成物全体中、(A) アクリルゴム含量が 50～98 重量%、及び、(B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体含量が 50～2 重量%であるアクリルゴム組成物。

【請求項 2】

(A) アクリルゴムが、アクリルゴム (A) 全体中、架橋単量体単位を 0.01 重量%～20 重量%含有することを特徴とする請求項 1 記載のアクリルゴム組成物。

【請求項 3】

(A) アクリルゴムと (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の合計 100 重量部に対して、(C) 架橋剤を 0.005～10 重量部含有するアクリルゴム組成物であつて、(A) アクリルゴムと (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の重量比が 50～98:50～2であることを特徴とするアクリルゴム組成物。

【請求項 4】

(A) アクリルゴムが、アクリルゴム (A) 全体中、架橋単量体単位を 0.01 重量%～20 重量%含有することを特徴とする請求項 3 記載のアクリルゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 の何れかに記載のアクリルゴム組成物を成形して得られるゴム材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】アクリルゴム組成物およびそれから得られるゴム材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリルゴムとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなる組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリルゴムは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体であって、一般に耐熱性、耐油性および耐オゾン性に優れたゴム材料として知られており、オイルシール、Oリングやパッキンなどの成形材料として使用されている。しかし、一般に、アクリルゴムは低温での脆化という問題があり、低温特性の更なる改善が望まれていた（非特許文献1参照）。

【0003】

一方で、低温特性を改善するために、低ガラス転移温度を有するアクリル酸エステルをモノマー成分として加えたアクリルゴムも開発されてきているが、耐油性や機械強度といった諸物性を悪化させる影響も無視できず、更なる改善策が望まれている（非特許文献1参照）。

【0004】

さらに、一般的に耐油性と低温特性は相反する物性であり（特許文献1参照）、耐油性と低温特性を両立するゴム素材の開発が望まれていた。

【特許文献1】国際公開第02/068482号パンフレット

【非特許文献1】自動車用高分子材料の開発（シーエムシー出版、1989年、p219）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリルゴムとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなる組成物を開発することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、アクリルゴム組成物全体において、(A)アクリルゴム、及び、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、からなるアクリルゴム組成物であって、(A)アクリルゴム、及び、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体が特定の含有量であるアクリルゴム組成物の成型品、及び更に前記アクリルゴム組成物に特定量の架橋剤が添加されたものの成型品は、低温特性と耐油性を併せ持ち、更には、金型離型性などの成形加工性、機械物性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の第1は、(A)アクリルゴム、及び、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、からなるアクリルゴム組成物であって、アクリルゴム組成物全体中、(A)アクリルゴムが50～98重量%、及び、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体含量が50～2重量%であるアクリルゴム組成物に関する。好ましい実施態様は、

(A)アクリルゴムが、アクリルゴム(A)全体中、架橋単量体単位を0.01重量%～20重量%含有することを特徴とする上記記載のアクリルゴム組成物に関する。より好ましくは、(A)アクリルゴムと(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の合計100重量部に対して、(C)架橋剤を0.005～10重量部含有するアクリルゴム組成物であって、(A)アクリルゴムと(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の重量比が50～98:50～2であることを特徴とするアクリルゴム組成物に関する。

【0008】

本発明の第2は、(A) アクリルゴムと (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の合計100重量部に対して、(C) 架橋剤を0.005～10重量部含有するアクリルゴム組成物であって、(A) アクリルゴムと (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の重量比が50～98:50～2であることを特徴とするアクリルゴム組成物に関する。好ましい実施態様は、(A) アクリルゴムが、アクリルゴム (A) 全体中、架橋単量体単位を0.01重量%～20重量%含有することを特徴とする上記記載のアクリルゴム組成物に関する。

【0009】

また、本発明の第3は、上記記載のアクリルゴム組成物を成形して得られるゴム材料に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明におけるアクリルゴムとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなる組成物から得られるゴム材料は、耐油性、低温特性、機械特性にとくに優れることから、自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用成型品に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に、本発明の組成物について詳細に説明する。本発明のアクリルゴム組成物は、特定量の (A) アクリルゴムと特定量の (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、或いは特定量の (A) アクリルゴム、特定量の (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体特定量、及び (C) 架橋剤からなる。

【0012】

< (A) アクリルゴム >

本発明におけるアクリルゴム (A) は、炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素数2～8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を主成分とするアクリル酸エステル系単量体単位であり、好ましくはこれに少量の水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、反応性ハロゲン基、アミド基または不飽和基等の架橋性基を有する不飽和単量体を共重合させたものが用いられる。

【0013】

アクリルゴム (A) 中のアクリル酸エステル系単量体単位含有量は、50重量%以上であれば特に限定されない。例えば、前記アクリル酸エステル系単量体単位以外の単位として、架橋性単量体単位を含有していると、後述の架橋剤と併用することで、機械的強度や圧縮永久歪みを特に改善することができる。架橋性単量体単位の含有量としては、アクリルゴム (A) 全体中、0.01～20重量%が好ましく、さらには、0.02～15重量%であることが好ましい。架橋性単量体単位の含有量が0.01重量%よりも少ないと、架橋後の物性の向上が十分でない場合があり、20重量%よりも多いと、架橋密度が高くなりすぎて脆くなるなど、かえって物性低下を招く場合がある。

【0014】

アクリル酸エステル系単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートなどアクリル酸エステル系単量体；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレートなどのアルキルアルコキシ基を有するアクリル酸エステル系単量体、などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0015】

架橋性単量体としては、公知の架橋性成分を広く使用することができるが、例えば、活性ハロゲンを有する単位、不飽和二重結合を有する単位、エポキシ基を有する単位、等の架橋性成分を含有する、前記アクリル酸エステル系単量体と共重合可能な単量体のことで

ある。

【0016】

さらに具体的には、活性ハロゲンを有する単量体としては、(1) 2-クロロエチルビニルエーテル、2-クロロエチルアクリレート、ビニルベンジルクロライド、(2) ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、(3) グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエステルなどのグリシジル化合物とモノクロロ酢酸との付加反応生成物、あるいは(4) α -または β -ハロゲン置換脂肪族モノカルボン酸のアルケニルエステル、(メタ) アクリル酸のハロアルキルエステル、ハロアルキルアルケニルエステル、ハロアルキルアルケニルケトンまたはハロアセトキシアルキルエステル、ハロアセチル基含有不飽和化合物等の架橋サイトハロゲン含有単量体等が例示される。また、不飽和二重結合を有する単位としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系単量体、エチリデンノルボルネン、ビニリデンノルボルネンなどの不飽和ノルボルネン系単量体、2-ブテニル(メタ) アクリレート、3-メチル-2-ブテニル(メタ) アクリレート、3-メチル-2-ペンチル(メタ) アクリレート、3-メチル-2-ヘキセニル(メタ) アクリレートなどのアルケニル(メタ) アクリレート等が例示される。また、エポキシ基を有する単位としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等が例示される。

【0017】

本発明におけるアクリルゴム(A)においては、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、上記単量体単位以外に、アクリル酸エステル系単量体と共重合可能な単量体単位を含有していてもよい。その具体例としては、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリルアミド、塩化ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、ポリアルキレングリコールアクリル酸エステル、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、メタクリロニトリル、塩化ビニリデンなどのビニル系単量体、などが挙げられる。アクリルゴムの製造方法は特に限定されず、公知の方法で重合すればよい。

【0018】

<(B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体>

本発明におけるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(B)について説明する。ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体は、本組成物のマトリクス樹脂であるアクリルゴム(A)に配合し分散される。マトリクス樹脂であるアクリルゴム単独の脆化温度以下であっても、脆化による破壊は起こらず、良好な低温特性を発現させることを可能とする。更には、本来、ポリオルガノシロキサンが発現し得る種々の特性(金型離型性などの成形加工性、摺動性、難燃性など)を付与し得るものである。

【0019】

ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(B)は、組成等に特に限定はないが、ポリオルガノシロキサン(b1) 30~95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(x) 100~50重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体(y) 0~50重量%からなる単量体(b2) 0~10重量部を重合し、さらにビニル系単量体(b3) 5~70重量部((b1)、(b2)および(b3)合わせて100重量部)を重合してなる共重合体であることが好ましい。

【0020】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン(b1)は、特にその製造方法に限定は無く、通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くできる利点などからもシード重合を利用することができる。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエン-スチレンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。また、シードポリマーの重合には連鎖移動剤を用いてもよい。またポリオルガノシロキサン(b1)の重合には、グラフト交叉剤、必要によっては架橋剤を使用することが出来る。

【0021】

具体的に使用されるオルガノシロキサンは、一般式 $R_m Si O_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、入手のし易さやコストの観点から環状構造を有するオルガノシロキサンが好ましい。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。これらオルガノシロキサンは、少なくとも1種使用することができる。

【0022】

本発明に用いることが出来るグラフト交叉剤は、例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して0.1～10重量%が好ましい。グラフト交叉剤の使用量が10重量%より多いと最終成形体の耐衝撃性が低下する場合があります、グラフト交叉剤の使用量が0.1重量%より少ないと凝固・熱処理時に大きな塊が出来てまともな樹脂粉末が得られなかったり、最終成形体の成形性が低下する場合があります。

【0023】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン(b1)の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、少なくとも1種用いることができる。この架橋剤の添加量は、オルガノシロキサン100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。架橋剤の添加量が10重量部より多いと、ポリオルガノシロキサン(b1)の柔軟性が損なわれるため、アクリルゴム組成物から得られるゴム材料の低温での耐衝撃性が低下する場合があります。

【0024】

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン(b1)の平均粒子径は0.008～0.6 μm が好ましいが、0.08～0.4 μm にするとさらに好ましい。平均粒子径が0.008 μm 未満のものを安定的に得ることは難しく、0.6 μm を越えると最終成形体の耐衝撃性が悪くなる場合があります。

【0025】

多官能性単量体(x)の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは少なくとも1種用いることができる。

【0026】

共重合可能な単量体 (y) の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体などがあげられる。これらは少なくとも 1 種用いることができる。

【0027】

多官能性単量体 (x) と共重合可能な単量体 (y) からなる単量体 (b2) は、特に、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) におけるポリシロキサン (b1) の含有量が 80 重量%以上となるような高い場合において、グラフト重合体樹脂の粉体化を可能にする働きをしている。単量体 (b2) は、多官能性単量体 (x) が 50~100 重量%、共重合可能な単量体 (y) が 0~50 重量%からなることが好ましく、更には多官能性単量体 (x) が 90~100 重量%、共重合可能な単量体 (y) が 0~10 重量%からなることが好ましい。

【0028】

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造の際の単量体 (b2) の使用量は 0~10 重量部、更には 0.5~10 重量部が好ましい。使用量が多いほど粉体の状態はよくなるが、10 重量部を越えると最終成形体の耐衝撃性が低下する場合がある。

【0029】

本発明に用いるビニル系単量体 (b3) はポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) とアクリルゴム (A) との相溶性を確保して、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記その他の共重合可能な単量体 (y) と同じものが挙げられる。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体、メタクリル酸、アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸などがあげられ、これらを少なくとも 1 種用いることができる。

【0030】

本発明のポリオルガノシロキサン (b1) の製造に用いるラジカル開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了する。

【0031】

乳化重合によって得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (B) ラテックスからポリマーを分離する方法としては、特に限定は無いが、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0032】

アクリルゴム (A) とポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) の含有量については、(C) 架橋剤が無い場合は、アクリルゴム組成物全体中、アクリルゴム (A) が 50~98 重量%、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) が 50~2 重量%である。(C) 架橋剤を添加する場合は、アクリルゴム (A) とポリオルガノシロキサン系グ

ラフト重合体 (B) の重量比を 50~98:50~2 とする。ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) の含有量に対するアクリルゴム (A) の含有量の重量比が 50/50 より小さいと、低温特性の改善が十分でない場合があり、前記重量比が 98/2 より大きいと、混練時に凝集が起こり、かえって物性低下を招く場合がある。

【0033】

< (C) 架橋剤 >

本発明における (C) 架橋剤は、アクリルゴム (A) の架橋性単量体単位を基点に架橋させ、より良好なゴム弾性を発現するために使用される成分である。

【0034】

架橋剤 (C) は、アクリルゴム (A) の架橋単位の種類によって使い分けることで効率的な架橋が可能となり、圧縮永久歪みに優れる架橋ゴムを得ることが可能となる。本発明においては、広く公知の架橋剤を使用することができるが、例えば、アクリルゴム (A) の架橋単位が活性ハロゲンを含む場合、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、有機カルボン酸アルカリ金属塩、硫黄化合物を、エポキシ基を含む場合は、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸塩類、有機カルボン酸アルカリ金属塩、硫黄化合物を、不飽和二重結合を含む単位の場合は、硫黄や有機過酸化物等を好適に使用することができるが、これらに限定されるわけではない。

【0035】

本発明における架橋剤 (C) の添加量は、アクリルゴム (A) とポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) の合計 100 重量部に対して、0.005~10 重量部が好ましく、さらには、0.1~5 重量部であることが好ましい。添加量が 0.005 重量部より少ないと、架橋が十分に進行せず物性向上の効果が発現されない場合があり、10 重量部より多いと、残留する架橋剤成分の影響で物性低下を招く場合がある。

【0036】

本発明におけるアクリルゴム組成物は、架橋剤 (C) を含有する場合も、含有しない場合も、特に限定は無いが、例えば、各成分の所定量を一般のゴム混練用に使用されるバンバリーミキサー、ニーダー、インターミキサー、二本ロール、プラストミル等の混合機にて混練することにより容易に製造することが可能である。

【0037】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて通常ゴム工業で用いられている顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を適宜添加することができる。

【0038】

このようにして得られたゴム組成物は、例えば、射出成形や熱プレス成形といった成形方法で、成形目的に応じた形状に成形され、必要に応じて加硫されて成形品となる。加硫温度としては通常 120℃以上の温度が適しており、好ましくは 140~180℃であり、この温度において 1~30 分間程度加硫が行われる。また、必要に応じて約 150~180℃の温度で 1~48 時間程度の後加硫を行い、物性の改善をはかることができる。

【0039】

本発明から得られるゴム材料は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン

ン、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイヤフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造物ガasket（ジッパーガasket）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造物材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【実施例】

【0040】

つぎに、本発明の組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0041】

<評価用成形体作製法>

まず、所定量のアクリルゴム、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体粒子、及び酸化防止剤を、プラストミル「MODEL 20C200」（東洋精機（株）製）を用いて所定の条件（試料量：45g、チャンバー設定温度：23℃、予熱時間：無し、スクリュウ回転数：100rpm、ブレード：ローラ型R60B2軸、チャンバ容量：60CC、ミキサー：チッカ耐磨耗ローラミキサーR60HT、混練時間：3分間）で熔融混練した。さらに架橋剤として、安息香酸アンモニウムをアクリルゴム100重量部に対して1.5重量部添加し、所定の条件（上記条件の内、回転数だけを50rpmに変更）で7分間混練し、塊状のサンプルを得た。このようにして得られた塊状のサンプルを、プレス機「NSF-50」（神藤金属工業所（株）製）を用いて所定の条件（プレス温度：170℃、プレス圧力：5MPaで15分間プレス後、5MPaで30℃まで冷却）に従ってプレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得た。さらに、該シート状成形体を170℃で4時間アニールし、得られたシート状成形体を用いて下記の各評価を行った。

【0042】

<引張特性評価法>

JIS K7113に記載の方法に準じて、（株）島津製作所製のオートグラフAG-10TB型を用いて測定した。測定はn=3で行ない、試験片が破断したときの強度（単位：MPa）および伸び（単位：%）の平均値を採用した。試験片は、所定の方法で作製したアクリルゴム組成物のシート状成形体をJIS-2（1/3）号形の形状で、厚さが約2mm厚のものをを用いた。試験は、23℃、500mm/分の試験速度で行なった。試験片は、原則として、試験前に温度23±2℃、相対湿度50±5%で48時間以上、状態調節したものをを用いた。

【0043】

（耐油性評価法）

ASTM D638に準拠し、所定の方法で作製したアクリルゴム組成物のシート状成形体を、150℃に保持したASTMオイルNo. 3中に72時間浸し、重量変化率（重量%）を求めた。また、浸漬後の形状を下記の基準で評価した。○：元の形状を保持、○

～△: やや膨潤が見られる、△: 膨潤している、×: 激しく膨潤または一部溶解している、××: 完全に溶解している。

【0044】

(低温脆化性評価法)

JIS K7216に準拠し、所定の方法で作製したアクリルゴム組成物の2mm厚のシート状成形体を38×6mmに切り出して、低温脆化温度測定器「標準モデルS型(ドライアイス式)」(東洋精機(株)製)を用い、ドライアイスとメタノール混合物を冷媒として低温脆化温度を測定した。

【0045】

(離型性評価法)

所定の方法に従ったプレス成形後のステンレス板との取り出しの容易さを下記の基準で評価した。○: 取り出しが容易であった、×: かなりの力で引き剥がす必要があった。

【0046】

(製造例1)

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部および10%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を12重量部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行った。その後ブチルアクリレート10重量部、t-ドデシルメルカプタン3重量部を加えた。30分後、パラメンタンハイドロパーオキシド0.01重量部(固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.3部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加し、1時間攪拌した。ブチルアクリレート90重量部、t-ドデシルメルカプタン27重量部、および、パラメンタンハイドロパーオキシド0.09重量部(固形分)の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、シードポリマーを含むラテックスを得た。

【0047】

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、上述のシードポリマーを2重量部(固形分)仕込んだ。その後、別途純水300重量部(シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む)、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5重量部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン98重量部、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン2部の成分からなる混合物をホモキサーにて7000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で10時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得た。

【0048】

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240重量部(オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む)、および上記ポリオルガノシロキサン粒子80重量部(固形分)を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40℃まで昇温させた。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル1重量部とクメンハイドロパーオキシド0.01重量部(固形分)の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。その後、メタクリル酸メチル14重量部、アクリル酸ブチル6重量部、および、クメンハイドロパーオキシド0.04重量部(固形分)の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに1時間攪拌を続けることによってポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のラテックスを得た。

【0049】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カ

ルシウム水溶液 4 重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 85℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の粉体を得た。

【0050】

(製造例 2)

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、製造例 1 で作成したシードポリマーを 2 重量部 (固形分) 仕込んだ。その後、別途純水 300 重量部 (シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む)、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液 0.5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン 98 重量部、メタクリロキシシプロピルメチルジメトキシシラン 2 重量部の成分からなる混合物をホモキサーにて 7000 rpm で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部 (固形分) を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で 80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で 10 時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して 20 時間放置した。その後、水酸化ナトリウムで pH を 6.5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得た。

【0051】

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 240 重量部 (オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む)、および上記ポリオルガノシロキサン粒子 80 重量部 (固形分) を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に 40℃まで昇温させた。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (EDTA) 0.01 重量部、硫酸第一鉄 0.0025 重量部を添加したのち、メタクリル酸メチル 14 重量部、アクリル酸ブチル 6 重量部、および、クメンハイドロパーオキサイド 0.04 重量部 (固形分) の混合物を 1.5 時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに 1 時間攪拌を続けることによってポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のラテックスを得た。

【0052】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を 15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液 4 重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 85℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の粉体を得た。

【0053】

(実施例 1)

アクリルゴム (日本ゼオン製、商品名 AR42W) 100 重量部と製造例 1 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体粒子 35 重量部、酸化防止剤 1 重量部 (チバガイギー製、商品名 イルガノックス 1010) を、まず所定の方法に従い、プラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機 (株) 製) を用いて塊状のサンプルを得た。このようにして得られた塊状のサンプルを所定の方法に従ってプレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得た。さらに、該シート状成形体を 170℃で 4 時間アニールし、得られたシート状成形体を用いて引張り特性、低温脆化温度、および、耐油性を測定した。また、プレス成形時の離型性も併せて評価した。結果を表 1 に示す。

【0054】

(実施例 2)

実施例 1 において、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を製造例 2 に記載のものを使用し、あとは同様に評価用のシート状成形体を作成し、各特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0055】

(比較例)

実施例 1 に記載の方法において、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を添加せず

、あとは同様の方法でシート状成形体を作成し、各特性を評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

			実施例1	実施例2	比較例
引張り特性 (機械物性)	100%モジュラス	MPa	0.5	0.4	0.2
	破断強度	MPa	2.1	1.6	1.3
	破断伸び	%	530	500	505
脆化温度 (低温特性)		℃	-39	-48	-32
耐油性		%	22	23	19
離型性 (加工特性)			○	○	×

表1 (実施例1、実施例2、および、比較例) の結果から明らかのように、引張り特性や耐油性を大きく低下させることなく、低温脆化温度を大きく改善することが可能となることが明らかである。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 本発明は、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリルゴムとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなるからなる組成物を用いたゴム材料を提供する。

【解決手段】 (A) アクリルゴム、及び、(B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、からなるアクリルゴム組成物であって、アクリルゴム組成物全体中、(A) アクリルゴム含量が50～98重量%、及び、(B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体含量が50～2重量%であるアクリルゴム組成物をゴム材料として提供すること。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 3 6 1 5 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社